



PatentWeb  
Home



Edit  
Search



Return to  
Patent List



Help

☐ Include in patent order

## MicroPatent<sup>(R)</sup> Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]

Family Lookup

JP05166520

MANUFACTURE OF CATHODE ELECTRODE CATALYST LAYER OF FUEL CELL

HONDA MOTOR CO LTD

Inventor(s): OKAMOTO TAKAFUMI ;KATO HIDEO ;BABA ICHIRO

Application No. 03351200 , Filed 19911213 , Published 19930702

### Abstract:

**PURPOSE:** To provide a cathode electrode catalyst layer capable of improving the power generating performance of a fuel cell and at the same time efficiently forming a uniform electrode catalyst layer by reducing a voltage loss in the cathode thereof.

**CONSTITUTION:** A paste having a power of alloy including platinum and precious metal, carbon black and an alcohol solvent of ion-conducted polymer mixed is coated on the ion-conducted polymer and dried thereby fixing the paste on the ion-conductive polymer by thermocompression bonding.

**COPYRIGHT:** (C)1993,JPO&Japio

**Int'l Class:** H01M00802 H01M00488 H01M00810

**MicroPatent Reference Number:** 001912484

**COPYRIGHT:** (C) JPO



PatentWeb  
Home



Edit  
Search



Return to  
Patent List



Help

For further information, please contact:

Technical Support | Billing | Sales | General Information

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-166520

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9062-4K	
	4/88	K		
	8/10	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-351200

(22)出願日 平成3年(1991)12月13日

(71)出願人 000005326

本田技研工業株式会社  
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者 岡本 隆文  
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 加藤 英男  
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(72)発明者 馬場 一郎  
埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会  
社本田技術研究所内

(74)代理人 弁理士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法

(57)【要約】

【目的】 カソードでの電圧損失を低減させ燃料電池の発電性能を向上させる効果を得られ、かつ均一な電極触媒層を効率的に形成できるカソード電極触媒層を提供する。

【構成】 白金と卑金属からなる合金の粉末とカーボンブラックとイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練したペーストをイオン導電性ポリマー上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により、前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化する。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 白金と卑金属からなる合金の粉末、カーボンブラックおよびイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練したペーストを、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化することを特徴とする燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法。

**【請求項2】** 卑金属として少なくともチタンおよび／またはクロムを用いる請求項1記載の燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、イオン導電性ポリマーを電解質に用いた燃料電池のカソード（酸化剤ガス側）電極触媒層を製造する方法に関し、特にカソードでの電圧損失を低減させることにより燃料電池の発電性能向上を図ることが可能となる均一な電極触媒層の製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 燃料電池は、一般に電解質板とその両側に設けられたアノードおよびカソードからなる単位電池を、セパレータを介して積層してなる。

**【0003】** 例えば、固体高分子電解質型燃料電池として、電解質板をイオン交換樹脂膜などのイオン導電性ポリマーにより作製し、その上に電極触媒層を形成してなるものが提案されている。この場合、電極触媒層は、スプレー法、塗布法などにより形成しているのが普通である。

**【0004】** 従来、このような電極触媒層の形成方法としては、還元剤溶液の浸透力を利用しイオン交換膜上に金属層を析出せしめる方法（特公昭56-36873号公報）、蒸着または熱圧着により、触媒をイオン交換膜へ直接担持させる方法（特開昭58-126674号公報）、導電性カーボンブラック上に支持された白金とCr、Coを酸性下接触させ、これらを窒素雰囲気中で加熱、還元させる方法（特開昭59-141169号公報）、およびカーボン粉末、白金触媒、ポリテトラフルオロエチレンからなる成分系に、表面を炭素膜で被覆した炭化ケイ素ウィスカーを加えて混練し、混練物をシート化したのち熱処理、イオン交換樹脂処理を施す方法（特開平3-25856号公報）などが開示されている。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、これらの従来技術に示されている方法では、十分な発電性能を発揮できる均一な電極触媒層を効率的に製造できなかった。

**【0006】** 本発明は、以上のような従来の技術を背景になされたものであり、カソードでの電圧損失を低減させることにより燃料電池の発電性能向上を図ることが可

能となる均一な電極触媒層の製造方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、白金と卑金属からなる合金の粉末、カーボンブラックおよびイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練したペーストを、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化することを特徴とする燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法を提供するものである。

**【0008】** 本発明を以下詳細に説明する。まず、本発明に使用される白金と卑金属とからなる合金粉末は、例えば酸素還元能力の高い白金合金電極の中で、白金と卑金属の合金粉末を物理的気相反応を用いて製造される。

**【0009】** 卑金属としては、アルカリ金属、アルカリ土金属、Al、Zn、Cr、Ti、Coなどが挙げられるが、本発明においては少なくともチタンおよび／またはクロムを用いることが酸素還元能向上の面から好ましい。

**【0010】** この物理的気相反応としてはスパッタ法が挙げられ、例えばあらかじめ合金製のターゲットを製造しておき、これを用いて常法により合金層を形成する方法、材質の異なる二枚のターゲット（例えば、一方はPtと、他方はTi、Cr、Coなど）を相対させて配置し、各ターゲットにそれぞれ異なる電圧を印加してスパッタすることにより所定の組成比の合金層を形成するいわゆる対向ターゲット式合金スパッタ法、マグネトロンスパッタ法、蒸着などが挙げられる。特に、対向ターゲット式合金スパッタ法が好ましい。

**【0011】** 対向ターゲット式合金スパッタ法を用いることにより、あらかじめ合金製のターゲットを製造しておく必要がなく、直接、合金のスパッタ層を製造することができる。なお、組成比については、材質の異なる2枚のターゲットに印加する電圧をそれぞれ個別に増減させ、調整することにより、所望のものとすることができる。例えば、PtとTiのターゲットからPt<sub>3</sub>Tiの合金の層を得ようとする場合、Ptのターゲットと、Tiのターゲットとに印加する電圧の比を約7:10程度とすればよい。

**【0012】** なお、本発明に用いられる合金の一般的な組成は、例えばPt<sub>4-X-Y</sub>Ti<sub>X</sub>M<sub>Y</sub>、あるいはPt<sub>4-X-Y</sub>Cr<sub>X</sub>M<sub>Y</sub>（式中、X≥0、Y≥0、MはTiもしくはCr以外の卑金属を示す）で表される。また、合金がPtとTiとから構成される場合には、Pt/Ti（原子比）=0.5/3.5~4/0.5程度である。さらに、この合金粉末の粒径は、通常、0.07~3μm、好ましくは数μm程度である。

**【0013】** このように白金電極剤の一部を卑金属で代替することにより白金使用量の低減および発電のイニシャルコスト低減を図ることができる。

【0014】次いで、前記合金粉末とカーボンブラックとイオン導電性ポリマーのアルコール溶液とを混練りし、ペースト状となす。この際、イオン導電性ポリマーとしては、燃料電池に使用されるイオン交換膜と同質材料であることが好ましい。この点から、使用される導電性ポリマーとしては、ポリパーフルオロスルフォニック酸などが好ましい。

【0015】また、合金粉末とイオン導電性ポリマーの配合割合は、通常、合金粉末が3.3～57重量%、好ましくは20～30重量%、イオン導電性ポリマーが2.8～50重量%、好ましくは20～30重量%程度である。合金粉末が少なすぎると触媒能が期待できず、一方多すぎると他の機能（イオン導電性、電子導電性、吸・撥水性、ガス透過性）が衰え、またコスト高にもつながる。このペーストの作製の具体例は、合金粉末、導電性ポリマー粉末、カーボンブラック、およびバインダーとなるフッ素樹脂粉末〔デュボン社製、テフロン粉末〕を、アルコール・水混合液中に分散させ、溶媒を適度に蒸発させながら混練してペースト状にする。

【0016】ここで、カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、オイルファースブラックなどが挙げられる。また、アルコールとしては、飽和アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどが用いられる。なお、ペースト中の組成割合は、合金粉末20～30重量部、イオン導電性ポリマー2.8～50重量部、カーボンブラック12～60重量部、バインダー0～35重量部程度である。また、合金粉末とカーボンブラックの代わりに、白金合金を担持したカーボンブラックを用いてもよい。

【0017】次いで、上記ペーストを、イオン導電性ポリマーのシート上、例えば陽イオン交換膜上に印刷などの手段で塗布し、乾燥後、ホットプレスなどの熱圧着によって陽イオン交換膜上に結着固定させる。

【0018】印刷方法としては、スクリーン印刷法を用いるが、これは枠に張ったスクリーンを通してペーストを塗布する公知の技術である。このスクリーン印刷法によるペーストの塗布量は、乾燥重量で0.5～20mg/cm<sup>2</sup>程度である。ホットプレスによる熱圧着処理は、温度80～250℃、好ましくは100～120℃程度、圧力50～200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは100～150kg/cm<sup>2</sup>程度の条件下で行う。上記の方法によりイオン交換膜型燃料電池カソード電極触媒層が形成される。

【0019】

【作用】本発明では、白金と卑金属からなる合金の粉末とカーボンブラックとイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練した電極触媒用ペーストを作製し、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化することにより燃料電池のカソード電極触媒層を製造さ

せており、これにより均一な電極触媒層を効率的に形成することができるばかりか、さらには本発明の電極触媒層を用いればカソードの活性化過電圧などを減少させることができるため、燃料電池の発電性能を向上し得る。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、本実施例に拘束されるものではない。

実施例1

ナフィオン117〔デュボン（株）製、ポリパーフルオロスルフォニック酸〕の10cm×10cmのフィルム（厚さ175μm）に対して、スパッタ装置により投入電力20Wにて、それぞれ5、15、30、45分間Arプラズマエッチング処理を施した。その後、対向ターゲット式合金スパッタ法により、一方のターゲットをPt、他方のターゲットをTiとしてPt<sub>3</sub>Ti粒子が堆積されるように印加電圧を調製し、0.2mg/cm<sup>2</sup>の厚さになるまでスパッタ処理を施した。次いで、得られたスパッタ層を、ブラシで擦落させ、平均粒径が0.3μmのPt<sub>3</sub>Ti合金粉末を得た。

【0021】このようにして得られた合金粉末2g、カーボンブラック（Cabot社製、Vulcan XC-72）1gおよびテフロン粉末〔デュボン社製、フッ素樹脂、平均粒径=0.2μm〕1gを、ナフィオン〔デュボン（株）製、ポリパーフルオロスルフォニック酸〕のプロパノール水混合溶液（アルドリッチ社製、5重量%溶液）40mlと混合し、電極触媒用のペーストを調製した。

【0022】次に、ナフィオン117〔デュボン（株）製、ポリパーフルオロスルフォニック酸〕の10cm×10cmのフィルム（厚さ175μm）をアセトンで洗浄し、続いて塩酸処理を施したのち、乾燥した。これに対しスパッタ装置により50mmφの大きさに、30分間プラズマエッチング処理を施した。

【0023】このフィルムに対して、上述したペーストを、切り抜き製版スクリーンにより50mmφの大きさにベタ印刷を行った。なお、塗布量は、乾燥重量で約2mg/cm<sup>2</sup>とした。さらに、加熱プレスにて100℃、150kg/cm<sup>2</sup>で、1分間ホットプレスを行い、イオン交換膜型燃料電池用のカソード電極触媒層を得た。

【0024】このようにして得られた電極触媒層においては、カソードの酸素還元反応をすみやかに進めることが可能となり、これによってカソードでの電圧損失（カソード過電圧）を低減させることにより燃料電池発電性能の向上を図ることができる。

【0025】

【発明の効果】以上に詳述したとおり、本発明の電極触媒層においては、白金と卑金属からなる合金の粉末とカーボンブラックとイオン導電性ポリマーのアルコール溶

液を混練した電極触媒用ペーストを作製し、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化しているのを、均一な電極触媒層を効率的に形成することが

できるばかりか、さらに本発明によるカソードの電極触媒層は活性化過電圧などを減少させる効果を有するため発電性能を向上し得る。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成11年(1999)8月6日

【公開番号】特開平5-166520  
【公開日】平成5年(1993)7月2日  
【年通号数】公開特許公報5-1666  
【出願番号】特願平3-351200  
【国際特許分類第6版】

H01M 8/02  
4/88  
8/10

【FI】

H01M 8/02 E  
4/88 K  
8/10

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金と卑金属からなる合金の粉末およびカーボンブラック、または該合金を担持したカーボンブラック、ならびにイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練したペーストを、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化することを特徴とする燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法。

【請求項2】 合金の粉末およびイオン導電性ポリマーの配合割合が、合金粉末が3.3~5.7重量%、イオン導電性ポリマーが2.8~5.0重量%である請求項1の燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法。

【請求項3】 前記熱圧着は、温度80~250℃、圧力5.0~20.0kg/cm<sup>2</sup>の条件下で行う請求項1または2の燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、白金と卑金属からなる合金の粉末およびカーボンブラック、または該白金合金を担持したカーボンブラック、ならびにイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練したペーストを、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥さ

せ、熱圧着により前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化することを特徴とする燃料電池のカソード電極触媒層の製造方法を提供するものである。上記製造方法に使用するペーストは、合金の粉末およびイオン導電性ポリマーの配合割合は、合金粉末が3.3~5.7重量%、イオン導電性ポリマーが2.8~5.0重量%であることが好ましい。また、前記製造方法の熱圧着処理は、温度80~250℃、圧力5.0~20.0kg/cm<sup>2</sup>の条件下であることが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】卑金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Zn、Cr、Ti、Coなどが挙げられるが、本発明においては少なくともチタンおよび/またはクロムを用いることが酸素還元能向上の面から好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】このように白金電極材の一部を卑金属で代替することにより白金使用量の低減および発電のイニシャルコスト低減を図ることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】次いで、前記合金粉末とカーボンブラックとイオン導電性ポリマーのアルコール溶液とを混練りし、ペースト状となす。この際、イオン導電性ポリマーとしては、燃料電池に使用されるイオン交換膜と同質材料であることが好ましい。この点から、使用される導電性ポリマーとしては、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸などが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ここで、カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、オイルファーナスブラックなどが挙げられる。また、アルコールとしては、飽和アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどが用いられる。なお、ペースト中の組成割合は、合金粉末20～30重量部、イオン導電性ポリマー2.8～50重量部、カーボンブラック12～60重量部、バインダー0～35重量部程度である。また、合金粉末とカーボンブラックの代わりに、白金合金を担持したカーボンブラックを用いてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、本実施例に拘束されるものではない。

#### 実施例1

ナフィオン117（デュボン（株）製、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸）の10cm×10cmのフィルム（厚さ175μm）に対して、スパッタ装置により投入電力20Wにて、それぞれ5、15、30、45分間Arプラズマエッチング処理を施した。その後、対向ターゲット式合金スパッタ法により、一方のターゲットをPt、他方のターゲットをTiとしてPt<sub>3</sub>Ti粒子が堆積されるように印加電圧を調製し、0.2mg/cm<sup>2</sup>の厚さになるまでスパッタ処理を施した。次いで、得られたスパッタ層を、ブラシで擦落させ、平均粒径が

0.3μmのPt<sub>3</sub>Ti合金粉末を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】このようにして得られた合金粉末2g、カーボンブラック（Cabot社製、Vulcan XC-72）1gおよびテフロン粉末〔デュボン社製、フッ素樹脂、平均粒径=0.2μm〕1gを、ナフィオン（デュボン（株）製、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸）のプロパノール水混合溶液（アルドリッチ社製、5重量%溶液）40mlと混合し、電極触媒用のペーストを調製した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】次に、ナフィオン117（デュボン（株）製、ポリパーフルオロカーボンスルホン酸）の10cm×10cmのフィルム（厚さ175μm）をアセトンで洗浄し、続いて塩酸処理を施したのち、乾燥した。これに対しスパッタ装置により50mmφの大きさに、30分間プラズマエッチング処理を施した。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

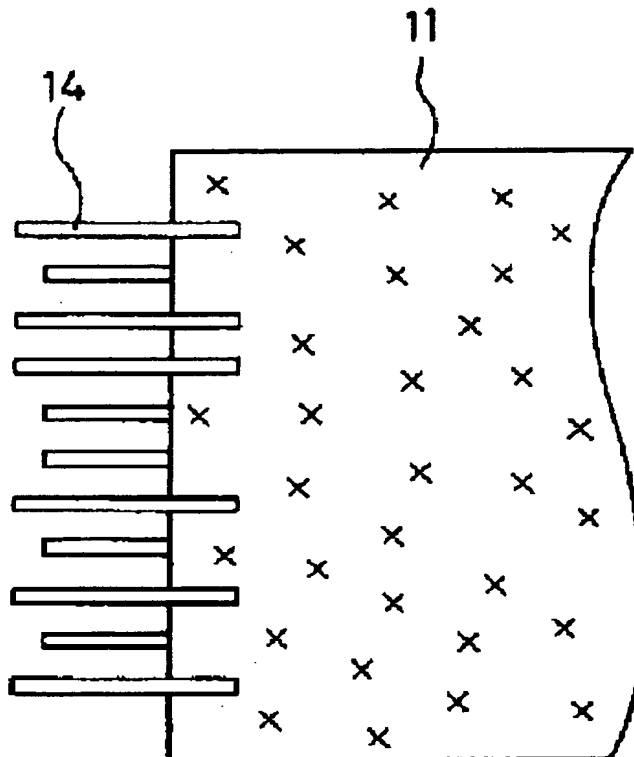
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

【発明の効果】以上に詳述したとおり、本発明の電極触媒層においては、白金と卑金属からなる合金の粉末およびカーボンブラック、または該白金合金を担持したカーボンブラック、ならびにイオン導電性ポリマーのアルコール溶液を混練した電極触媒用ペーストを作製し、イオン導電性ポリマーのシート上に塗布し、乾燥させ、熱圧着することにより前記ペーストをイオン導電性ポリマー上に固定化しているため、均一な電極触媒層を効率的に形成することができるばかりか、さらに本発明によるカソードの電極触媒層は活性化過電圧などを減少させる効果を有するため燃料電池の発電性能を向上し得る。

MicroPatent<sup>(R)</sup> Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

## Family Lookup

JP2000003714

## SOLID HIGH MOLECULAR FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Inventor(s): ;GYOTEN HISAAKI ;YASUMOTO EIICHI ;HADO KAZUHITO ;UCHIDA MAKOTO ;SUGAWARA YASUSHI  
;KANBARA TERUHISA

Application No. 10168174 , Filed 19980616 , Published 20000107

## Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the utilization efficiency of the platinum catalyst by improving a catalyst reaction layer of an solid high molecular fuel cell, so that the platinum catalyst effectively contributes to the electrode reaction.

**SOLUTION:** A part of each carbon particle 14 is made to infiltrate into a high molecular electrolyte film 11 by using the carrier gas, and the carbon particles carry platinum catalyst and needle-like fibers collide with the electrolyte film, or electrostatically charge them, or electrically accelerate them so as to stick the electrolyte film. As a carbon particles for carrying the catalyst, needle-like fiber is effective. With this method, battery performance is improved without increasing the quantity of platinum, and quantity of the platinum to be used for obtaining the same battery performance with the conventional one can be reduced sharply.

Int'l Class: H01M00802 H01M00486 H01M00488

MicroPatent Reference Number: 001344746

COPYRIGHT: (C) 2000 JPO